

WATER-AND OIL-REPELLENT COMPOSITION

Patent number: JP58042682
Publication date: 1983-03-12
Inventor: ABE AKIRA; TANAKA MASAKI; TERAЕ NOBUYUKI
Applicant: SHINETSU CHEM IND CO
Classification:
- **international:** C08L27/12; C09K3/18; D06M15/66
- **european:**
Application number: JP19810140555 19810907
Priority number(s): JP19810140555 19810907

[Report a data error here](#)

Abstract of JP58042682

PURPOSE: To provide the titled compsn. consisting mainly of a polyfluoroalkyl group-contg. polymer and a specified organopolysiloxane and producing fabrics excellent in flexibility, impact resilience and high speed sewing property. **CONSTITUTION:** The compsn. consists mainly of a mixt. of (A) 50-99% polyfluoroalkyl group-contg. polymer and (B) 1-50% organopolysiloxane of the formula (where A is epoxy, acrylic, methacrylic, amino; hydrocarbon group substituted therewith; R is H or 1-8C substituted or unsubstituted hydrocarbon group; a, b and a+b are each 1-3). The blend ratio between components A and B may be adjusted according to the properties required of the water-and oil- repellent agent to be produced and the type of organopolysiloxane. The adjustment may be done by the amount of epoxy, (meth)acrylic or amino group-contg. hydrocarbon group in the organopolysiloxane.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP)
 ⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭58—42682

⑮ Int. Cl.³
 C 09 K 3/18
 C 08 L 27/12
 // D 06 M 15/66
 (C 08 L 27/12
 83/04)

識別記号 104
 廷内整理番号 7229—4H
 6946—4J
 7107—4L

⑯ 公開 昭和58年(1983)3月12日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤ 摕水撥油組成物

⑥ 特願 昭56—140555
 ⑦ 出願 昭56(1981)9月7日
 ⑧ 発明者 阿部晃
 安中市磯部3—19—1
 ⑨ 発明者 田中正喜

安中市下間仁田1003の2
 ⑩ 発明者 寺江信幸
 安中市築瀬787の2
 ⑪ 出願人 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町2丁目6
 番1号
 ⑫ 代理人 弁理士 山本亮一

明細書

とからなる組成物を主剤としてなる撥水撥油組成物

1. 発明の名称

撥水撥油組成物

2. 特許請求の範囲

イ) ポリプロロアルキル基含有重合体

50—99%

ロ) 平均組成式

 $A_a R_b S_1 O_{4-a-b}$

ここに A はエボキシ基、アクリル基、
 メタクリル基、アミノ基のうちの少な
 くとも 1 個を有する炭化水素基または
 置換炭化水素基、 R は水素または炭素
 数 1 ~ 8 の置換または非置換炭化水素
 基で、 a, b および a + b は 1 ~ 3 の
 正数を示す

で表わされるオルガノポリシロキサン

1 ~ 50 %

3. 発明の詳細な説明

本発明は撥水撥油組成物、特に柔軟性、反撥
 弹性および高速縫製性にすぐれた製品を与える
 撥水撥油組成物に関するものである。

繊維製品の撥水処理剤についてはすでに各種の
 シリコーン組成物が公知とされているが、撥油性
 を加味した撥水撥油剤についてはフッ素系化合物
 が有用のものとされ、これについては例えばバ
 フロロアルキル基を含有するアクリル酸またはメ
 タクリル酸のエステル、スルホン酸アミドなどの
 重合体、あるいはこれらのモノマーとアクリル酸
 エステル、無水マレイン酸エステル、ステレン、
 塩化ビニル、ブタジエンなどのモノマーとの共重
 合体が実用化されており、これにはまたバーフロ
 ロアルキルチオ基含有のウレタン系重合体（特公
 昭55—18246 参照）、バーフロロアルキル

特開昭58-42682(2)

基を含有するリン酸エステル、クロム錯離（特公昭33-468参照）が知られている。

しかし、これらの撥水撥油剤には、これで処理した繊維製品が手触り感が硬くなり、柔軟性に欠けたものとなるほか、これは滑潤性が劣るために高速縫製時にしばしば糸切れが生じるという不利があつた。そのため、この種のフッ素系撥水撥油剤については、これをパラフィンオイルまたはワックスエマルジョンと併用するということも行なわれているが、この場合には撥水性が低下するという問題があり、このフッ素系化合物としてのバーフロロアルキルウレタンあるいはバーフロロアルキルアクリレートに無水マレイン酸とアミンまたはアミノシロキサンとの反応物を混合するという方法（米国特許第4,070,156号参照）も耐洗滌性は改良されるが柔軟性、高速縫製性が改良されないという不利がある。また、これについてはフルオロアルキル基含有化合物にジメチルポリ

レコキサンまたはメチルハイドロジエンポリシリコンを添加してなる撥水撥油組成物も特公昭51-27703、特公昭53-81799で提案されているが、この場合には柔軟性、耐摩耗性は改良されるが、撥水性、反発弹性に難点が生じるという不利があつた。

本発明はこれらの不利を解決した撥水撥油組成物に関するもので、これはイ)バーフロロアルキル基含有重合体50～99%とロ)平均組成式



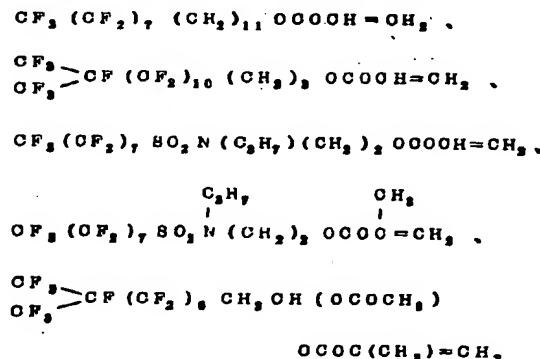
（ここにAはエボキシ基、アクリル基、メタクリル基、アミノ基のうちの少なくとも1個を有する炭化水素基または置換炭化水素基、Rは水素または炭素数1～8の置換または非置換炭化水素基で、a, bおよびn+bは1～3の正数を示す）で表わされるオルガノポリシロキサン1～50%とからなることを特徴とするものである。

これを説明すると、本発明者らはこのバーフロロアルキル基含有重合体を主剤とする撥水撥油組成物について種々検討の結果、このバーフロロアルキル基含有重合体にエボキシ基、アクリル基、メタクリル基、アミノ基を有するオルガノポリシロキサンを配合したもので繊維製品を処理すると、この繊維製品は手触り感が柔軟となるほか、平滑性、反発弹性が改良され、さらには高速縫製性も10～30%向上するということを見出すと共に、このものはまた塗料、ワックス、電子部品の防湿剤、離型剤としても有用であることを確認して本発明を完成させた。

本発明における第1成分としてのポリフロロアルキル基含有重合体は、從来この種の撥水撥油剤に使用されている公知のもので、これは一般式

$$R_2 ROOCOR' = CH_3 \quad (\text{ここに } R_2 \text{ は } 4 \sim 15 \text{ 個の炭素数をもつ直鎖状または分岐状のバーフロロアルキル基, } R \text{ は } 1 \sim 10 \text{ 個の炭素数をもつ } 2 \text{ 価})$$

の炭化水素基、R'は水素またはメチル基を表わす）で示される不飽和エステル類を構成単位として含む重合体または共重合体であり、これには



などのように炭素数が3～20個、好みしくは4～15個のバーフロロアルキル基を含むアクリレートまたはメタクリレートで代表される不飽和エステル重合体あるいはかかる不飽和エステルとフロロアルキル基を含まない重合し得る化合物の1種または2種以上の共重合体などが例示され

る。このフロロアルキル基を含まない複合し得る化合物としてはエチレン、ステレン、アクリル酸、メタクリル酸、またはそれらのエステル、無水マレイン酸などが挙げられるが、このポリフロロアルキル基含有複合体は前記したペーフロロアルキル基を含有するポリウレタン、クロムを含有するフッ化炭化水素系錯体などであつてもよい。

他方、本発明の脱水系油剤を構成する第2成分としてのオルガノポリシロキサンは前記したよう

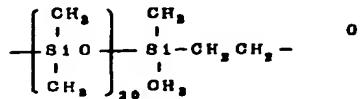
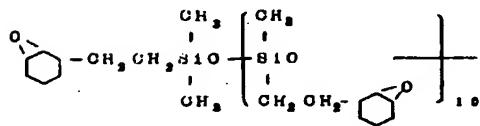
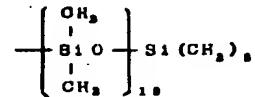
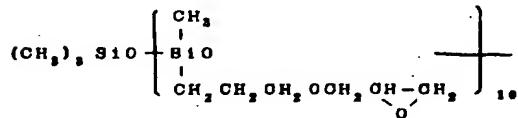


で示されるものであり、このRは水素またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ビニル基、フェニル基などのような炭素1~8個の炭化水素基、Aはエボキシ基、アクリル基、メタクリル基、アミノ基のうちの少なくとも1個を有する置換または非置換炭化水素、a, bおよびa+bは1~8の正数を表わすものである。

そして、このエボキシ基を含有する炭化水素基

としては例えば $-\text{CH}_2\text{OH}_2\text{OH}_2\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$ 、
 $-(\text{CH}_2)_4-\text{OCH}_2-\text{OH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$

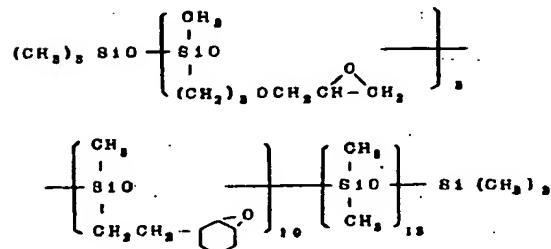
などが挙げられ、このような炭化水素基を含むオルガノポリシロキサンとしては



またはこのアルコキシレランと $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OOH}_2)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

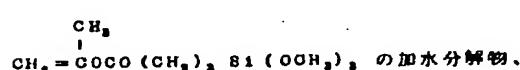
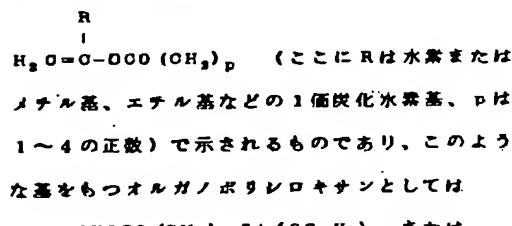
$\text{CH}_3=\text{CHSi}(\text{OOH}_2)_3$ のような炭化水素基結合レランとの共加水分解物、さらにはオクタメチルシクロテトラシロキサンまたはテトラメチルシクロヘキシドリシクロシロキサンなどの環状シロキサンと上記アクリルまたはメタクリルアルコキシリランポリマーとの平衡化反応生成物などが例示される。

さらに、このアミノ基を含有する炭化水素基は一般式 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{OH}_2\text{NH})_n\text{R}'-$ あるいは $\text{HR}''\text{NR}'-$ (ここに R' は炭素数1~6個のアルキレン基、 R'' は水素または炭素数1~3個の脂肪族炭化水素基、 n は1~8の正数) で示されるものであり、このような基をもつオルガノポリシロキサンとしては

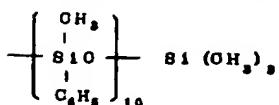


などが例示される。

また、このアクリル基またはメタクリル基を含有する炭化水素基は一般式



34西啓58-42082 (4)



なども例示される。

本発明の耐水性油剤は上記したポリプロロアルキル基含有重合体とこれらのオルガノボリシロキサンとから構成されるのであるが、このオルガノシロキサンは上記したエポキシ基、アクリル基、メタクリル基またはアミノ基を含むオルガノボリシロキサンの少なくとも1種類を選択すればよい。しかし、これはその2種または2種以上の混合物でもよく、これはまたそれらの共重合体であつてもよい。なお、このポリプロロアルキル基含有重合体とこれらのオルガノボリシロキサンの配合比はポリプロロアルキル基含有重合体50～99%に対しオルガノボリシロキサン1～50%とされると、この配合比は目的とする耐水性油剤に求められる性質とこのオルガノボリシロキサンの物理

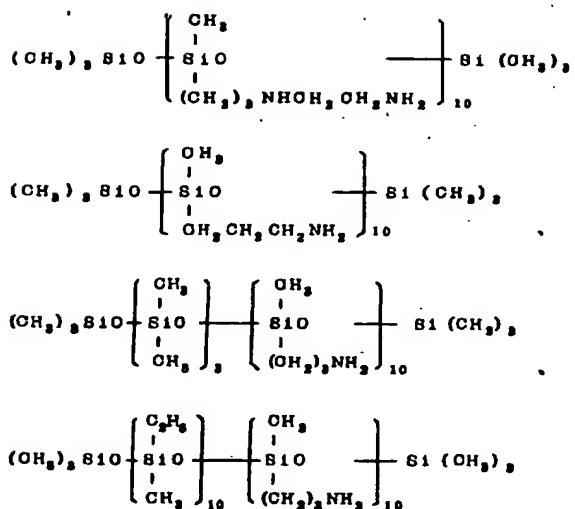
なお、本発明の撥水撥油剤は各種の繊維製品の処理に使用することができ、この処理対象とする繊維布に特に例外はなく、これはポリアミド系、ポリエステル系、アクリル系、ポリオレフィン系などの合成繊維布、さらには綿、羊毛、綢などの天然繊維布、およびこれらの複合品のいずれにも適用することができる。

つぎの本発明の実施例をあげる。

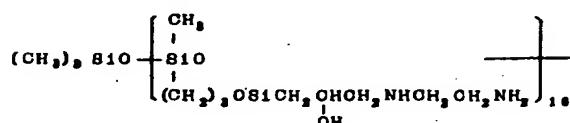
莫斯科

1) ポリフロロアルキル基含有重合体エマルジョンの調製：

① 式 $\text{CH}_2 = \text{CHOCO}(\text{CH}_2)_3 (\text{CF}_3)_2 \text{OP} \left\langle \begin{matrix} \text{CF}_3 \\ | \\ \text{CF}_3 \end{matrix} \right\rangle$
 で示されるポリフロロアルキル基含有高分子
 20タにアクリル酸エチル5タ、ダイアセト
 ンアクリルアミド5タ、ソジウムラウリルサ
 ルファイト2タおよび過硫酸カリウム0.01
 タを添加し、これらを200mlのフラスコ中
 で70℃で5時間反応させたのち濾過してエ

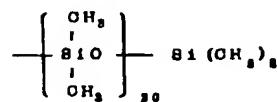


などが例示されるが、これにはまたエポキシレロキサンとアミンとの反応生成物として



に応じて調整すればよく、例えばこの撥水鋼油剤により処理される繊維製品の風合改良を主目的とする場合にはこのオルガノポリシロキサンを1~30%の範囲とし、高速縫製性の改良を主目的とする場合にはこれを10~50%とすることがよい。しかし、この配合量は前記したオルガノポリシロキサン中におけるエボキシ基、アクリル基、メタクリル基、アミノ基を含む炭化水素基の量によつて調整してもよく、これはオルガノポリシロキサン中に5~50モル%の範囲で調整すればよい。また、このポリプロロアルキル基含有重合体とオルガノポリシロキサンの配合はこれらをそのまま混合し、ついで必要に応じ、これに溶媒を添加して溶液状とするか、あるいはこれを乳化エマルジョンとして使用してもよいが、これはポリプロロアルキル基含有重合体とオルガノポリシロキサンを各別に溶液またはエマルジョンとしてから混合し使用してもよい。

特開昭58-42082(5)



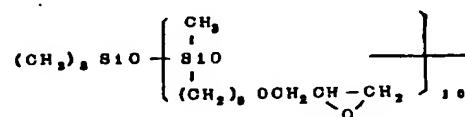
オルジヨンを作つた（以下これをP-1と略記する）。



で示されるポリフロアルキル基含有重合体20タにヒドロキシルエチルアクリレート5タ、ステレン5タ、ソウムラウリルサルフェート2タおよび過硫酸カリウム0.01タを添加し、これらを200mlのフラスコ中で70℃で5時間反応させたのち通過してエマルジョンを作つた（以下これをP-2と略記する）。

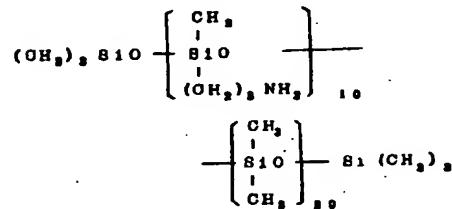
2) オルガノボリシロキサン・エマルジョンの調製：

① エボキシ基含有オルガノボリシロキサン・エマルジョン



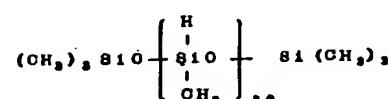
（以下これをS-2と略記する）。

② アミノ基含有オルガノボリシロキサン・エマルジョン



で示されるオルガノボリシロキサンを上記S-1と同様に処理してエマルジョンとした（以下これをS-3と略記する）。

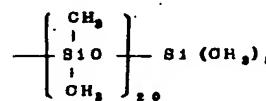
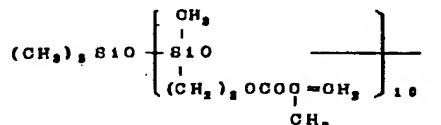
④ メチルハイドロジエンボリシロキサン・エマルジョン



で示されるオルガノボリシロキサンを上記

で示されるオルガノボリシロキサン20タにメリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル2タを添加し、これにホモミキサーで攪拌しながら水68タを添加して均一なエマルジョンとした（以下これをS-1と略記する）。

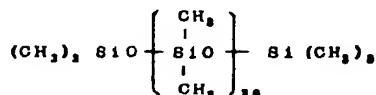
⑤ メタクリル基含有オルガノボリシロキサン・エマルジョン



で示されるオルガノボリシロキサンを上記S-1と同様に処理してエマルジョンとした

S-1と同様に処理してエマルジョンとした（以下これをS-4と略記する）。

⑥ ジメチルボリシロキサン・エマルジョン



で示されるオルガノボリシロキサンを上記S-1と同様に処理してエマルジョンとした（以下これをS-5と略記する）。

3) 繊維布の処理

上記エマルジョンP-1またはP-2 3%、エマルジョンS-1～S-5 1%または2%、残余水からなる撥水撥油剤にボリエステル60%を混紡したボリエステル／綿ブロード地を浸漬したのち、マングルでしぼり、110℃で2分、ついで170℃で2分加熱キュアした。

4) 評価方法

上記で得た撥水撥油処理品について、その撥

水性、油性、柔軟性、高速縫製性を下記に

よりテストした。

耐水性・・・JIS L-1079

スプレー法

耐油性・・・スリーエム法(3M法)

柔軟性・・・上野山機械株式会社製配合

メーターにより 10×10 cmの布

地について25℃で測定

高速縫製性・・・試料600mmの布地6枚

を重ね、工業用ミレン(5000

rpm)で15針、25mmでテス

トし、次式で可縫率を算出した。

$$\text{可縫率} = \frac{\text{可縫距離 (m)}}{\text{試料長 (mm)}} \times 100$$

5) 試験結果

区分	A	F1~2 添加量	S1~5 添加量	耐水性	耐油性	風合	可縫率 (%)
実施例	1	F-1 3%	S-1 1%	100	100	13.90	7.5
	2	" "	" 2%	100	90	13.60	8.3
	3	" "	S-2 1%	90	110	13.30	8.0
	4	" "	" 2%	90	100	13.25	8.5
	5	" "	S-3 1%	100	100	13.00	8.5
	6	" "	" 2%	100	90	12.55	9.5
	7	F-2 3%	S-1 1%	100	100	13.88	7.0
	8	" "	" 2%	100	100	13.70	8.6
	9	" "	S-2 1%	100	110	13.20	8.5
	10	" "	" 2%	90	100	13.30	9.0
比較例	11	F-1 3%	S-4 1%	100	90	14.20	7.8
	12	" "	" 2%	90	90	14.00	8.3
	13	" "	S-5 1%	70	80	13.60	7.5
	14	" "	" 2%	50	70	13.45	8.5
	15	F-2 3%	S-4 1%	100	90	14.30	7.5
	16	" "	" 2%	70	80	13.20	8.0
	17	" "	S-5 1%	90	80	13.70	7.0
例	18	" "	" 2%	60	60	13.50	8.6